

热致变色材料的变色机理及其在智能包装中的应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.06.011

陈景华 林晨璐
方应大为 胡海川

上海理工大学
出版印刷与艺术设计学院
上海 200093

摘要: 热致变色材料是一种能够随温度变化而改变颜色的智能材料。对热致变色材料的分类进行了梳理; 对可逆和不可逆热致变色材料的变色机理进行了归纳总结; 对热致变色材料在温度监测、食品新鲜度检测和防伪检测中的应用进行了介绍; 最后指出了热致变色材料研究发展的方向。

关键词: 热致变色材料; 变色机理; 智能包装; 食品包装

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)06-0081-11

引文格式: 陈景华, 林晨璐, 方应大为, 等. 热致变色材料的变色机理及其在智能包装中的应用 [J]. 包装学报, 2024, 16(6): 81-91.

1 研究背景

包装在现代社会中扮演着至关重要的角色, 其基本功能是保护产品, 便于储存和运输^[1-2]。随着科技的发展, 包装不再局限于传统功能。智能包装是在包装与产品及环境直接互动的基础上发展起来的一种新型包装, 能够执行识别、追踪、记录和传达产品质量等信息^[3-4]。

热致变色材料是一种对温度变化敏感的材料, 能够通过颜色变化来指示温度的变化。采用热致变色材料的智能包装, 能对食品质量和安全进行预测且使用便捷, 已成为食品行业的关注热点^[5-6]。有些热致变色材料存在高敏感性、低稳定性、耐久性差和易受外界环境影响等问题, 因此在实际应用中需要进行优化和改良。

用三聚氰胺-甲醛树脂、丙烯酸基或苯乙烯基聚合物作为交联聚合物外壳, 将热致变色材料微胶囊化^[7], 封装成微胶囊后可以显著提高材料的稳定性和耐用性。Yu W. D. 等^[8]通过原位聚合法, 采用三聚氰胺-甲醛树脂作为封装外壳, 合成了具有双热致变色

温度的微胶囊。该微胶囊可从粉红色或蓝色变为白色, 且具有良好的热性能和均匀的球形结构。除了常见的微胶囊化技术, 热致变色材料的应用还可以通过共晶溶剂体系、嵌段共聚物、自组装膜等技术来实现。

热致变色材料在食品包装上可以作为变色标签, 当食品温度超过或低于设定的安全温度时, 标签会发生颜色变化, 提示消费者避免食用。这种技术已在冷冻食品和即食食品中应用, 有助于减少食品浪费并提高食品安全性。此外, 热致变色材料还可以作为时间-温度指示器, 通过追踪食品在整个供应链中的温度变化, 为供应商和消费者提供实时的质量反馈。此类材料还在纺织品、窗户、餐具等上面的应用显示出巨大潜力。例如, 纺织品中设计使用热致变色材料, 可以开发出根据温度变化而改变颜色的服装; 在智能窗户中使用热致变色膜, 可以根据环境温度变化调节窗户的透光率, 达到节能和舒适的效果^[9]。目前研究人员已投入大量精力, 开发出多种新型热致变色材料^[10]。

本文综述热致变色材料的分类和变色机理及其在温度监测、食品新鲜度检测和防伪检测中的应用, 以为热致变色材料的开发以及其在智能包装领域

收稿日期: 2024-08-13

基金项目: 国家新闻出版署智能与绿色柔版印刷重点实验室基金资助项目 (ZBKT202305)

作者简介: 陈景华 (1970-), 女, 黑龙江哈尔滨人, 上海理工大学副教授, 主要研究方向为功能性包装材料,

E-mail: cjhshl@163.com

的应用提供参考。

2 热致变色材料的分类及其变色机理

2.1 热致变色材料的分类

热致变色材料的分类方式有两种，一种是根据变色温度范围分类，另一种是根据热力学特性分类。

根据变色温度范围，热致变色材料可分为低温、中温和高温热致变色材料 3 类^[11]。常见的热致变色材料的分类及其应用场景如表 1 所示。

根据热力学特性，热致变色材料可分为可逆性和不可逆性热致变色材料 2 类^[12]，其中可逆性热致变色材料又可分为无机类、有机类和液晶类 3 类。

表 1 常见的热致变色材料的分类及其应用场景

Table 1 The classification and application scenarios of common thermochromic materials

热致变色材料类型	变色温度	常见的热致变色材料	应用场景
低温	低于 100 °C	结晶紫内酯、螺吡喃类化合物、二氧化钒等	冷链物流中的食品、药品和化妆品包装温度指示，以及服装纺织品、保温杯等 ^[13-15]
中温	100~600 °C	聚二乙炔类、钨酸钠、氧化锡、Cr 掺杂氧化铝等	高温窑炉、热保护层、玻璃制造等高温环境监控 ^[16-17]
高温	高于 600 °C	氧化钛、钨酸钡、钨酸钼等	航空航天、耐火材料、燃气轮机和核反应堆中高温涂层的监测

2.2 不可逆热致变色材料及其变色机理

不可逆热致变色材料其颜色具有永久性变化的特点，只能一次性使用，变色后无法复原，必须更换材料。所记录的一次性温度事件可用来标定温度超出安全范围的情况，适用于显示不可逆的过程。例如，在时间-温度指示器中使用不可逆热致变色材料，能够在特定时间和温度条件下提供产品状态的实时信息^[18]。不可逆热致变色材料的变色机理有：热分解反应、氧化反应、脱水反应等。

1) 热分解反应

某些热致变色材料在加热过程中会导致化学结构被破坏，由于分解产物的化学结构呈现新的颜色，而导致颜色变化。例如氢氧化铜在加热时变成黑色的氧化铜，这种颜色变化是显著且不可逆的。反应方程式如式（1），颜色变化如图 1 所示。

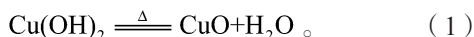


图 1 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 热分解颜色变化示意图

Fig. 1 Diagram of color change during thermal decomposition of $\text{Cu}(\text{OH})_2$



彩图

2) 氧化反应

某些材料在加热过程中与氧气发生反应，导致结构发生根本性改变，生成新的物质，最终导致颜色变化。例如银圆环与硫化物反应生成硫化银，银圆环颜色由银白色变为黑色。反应方程式如式（2），颜色变化如图 2 所示。



图 2 Ag 与 H_2S 氧化反应颜色变化示意图

Fig. 2 Diagram of color change during the oxidation reaction of Ag with H_2S



彩图

3) 脱水反应

含水化合物在加热时失去部分或全部水分，使分子结构发生改变，导致颜色变化。例如氯化钴六水合物（ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）被加热时逐渐失去部分结晶水，转变为氯化钴二水合物（ $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。在此过程中其颜色由红色变为蓝色，即使在冷却或重新暴露于潮湿环境后，氯化钴的颜色也不会恢复，具有不可逆的特征。反应方程式如式（3），颜色变化如图 3 所示。



图 3 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱水颜色变化示意图

Fig. 3 Diagram of color change during the dehydration of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



彩图

2.3 可逆热致变色材料及其变色机理

可逆热致变色材料能随温度变化多次发生颜色

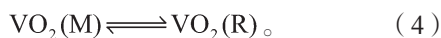
改变, 实时反映环境的温度, 具备出色的动态监测能力, 适用于需要长期监控的场景。此外, 它具有广泛的温度响应范围, 材料可以根据需求设计不同的温度阈值, 灵活应用于多种场景, 如智能温度指示标签、感温变色服饰和防伪技术等。但可逆热致变色材料随着多次热循环使用, 其性能可能逐渐下降, 颜色变化的清晰度和敏感性会减弱。同时, 湿度和光照等环境因素可能会影响其变色效果和耐久性^[19]。绝大多数热致变色材料都是可逆热致变色材料^[20]。

2.3.1 无机可逆热致变色材料

无机可逆热致变色材料通常是一些过渡金属氧化物或无机化合物。这类材料是通过物理或化学变化实现变色, 其热致变色温度通常高于 100 °C。这类材料的毒性大、腐蚀性强、污染性强, 且制作成本高^[21]。无机可逆热致变色材料的变色机理有: 晶相转变、结晶水得失、配体几何结构变化等。

1) 晶相转变

在特定温度下, 热致变色材料会发生可逆的晶相转变, 从而导致其光学性质改变而发生颜色变化。J. Faucheu 等^[22]制备了 VO₂ 纳米颗粒及 VO₂ 聚合物纳米复合材料, 并研究了 VO₂ 从半导体相 (M) 到金属相 (R) 的转变过程, 如式 (4) 所示。当材料从温度低于 68 °C 开始加热, 它会从半导体相 (VO₂(M)) 转变为金属相 (VO₂(R)); 当材料从温度高于 68 °C 开始冷却, 它会从金属相 (VO₂(R)) 转变回半导体相 (VO₂(M))。从而使聚合物纳米复合材料伴随着颜色的变化。



2) 结晶水得失

在一定条件下, 热致变色材料可通过失去或重新吸收结晶水而发生颜色变化。结晶水是指存在于晶体结构中的水分子, 它通过氢键或其他弱键与晶体中的其他离子或分子相结合。当温度升高或湿度降低时, 结晶水从晶体结构中逸出, 导致晶体结构发生变化, 进而引起颜色变化; 反之, 当温度降低或湿度增加时, 晶体可以重新吸收水分子, 恢复其原有的晶体结构和颜色。Zhao G. Z. 等^[23]制备了一种紫精复合物, 其热致变色通过其结晶水的得失实现。当温度从室温升高到 80~145 °C 时, 复合物失去配位水和溶剂分子, 引起明显的质量损失, 颜色从黄色变为深棕色; 在室温下 1 h 内又褪色为黄色。这表明结晶水的得失对于复合物的变色过程起了关键作用。

3) 配体几何结构变化

配体几何结构变化是指当温度变化时, 金属离子周围的配体 (与金属离子配位的分子或离子) 的几何排列发生改变, 从而影响金属离子的电子结构, 导致材料颜色变化。I. Jonane 等^[24]检测到铜钼矿 (CuMoO₄) 的热致变色现象, 源于其在 γ 相 (低温) 和 α 相 (高温) 之间的配体几何结构变化。在 γ 相中, 钼原子以扭曲的八面体配位形式存在, 而在 α 相中则转变为较少扭曲的四面体配位结构, 如图 4 所示。这种几何结构的转变导致 CuMoO₄ 的光学吸收特性发生变化, 从而引起了颜色的变化。 γ 相呈现褐红色, 而 α 相呈现绿色。CuMoO₄ 在加热和冷却过程中能够反复进行相变, 所以这种变色现象是可逆的。

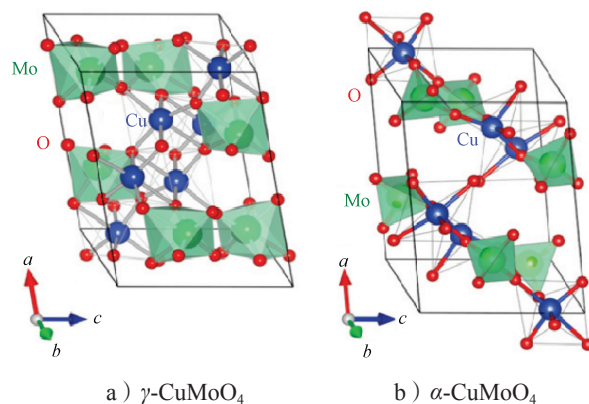


图 4 CuMoO₄ 晶体结构示意图

Fig. 4 Diagram of the crystal structure of CuMoO₄

2.3.2 有机可逆热致变色材料

有机可逆热致变色材料包括螺吡喃、茋、三芳基甲烷、乙烯衍生物和有机络合物等^[20, 25]。这些材料具有颜色选择多样性和可调性、低变色温度、高变色敏感度及成本低廉等优点, 广泛应用于各类温度指示器和食品新鲜度监测中。有机可逆热致变色材料的变色机理有: 分子间电子转移、分子结构变化、晶体结构变化等。

1) 分子间电子转移

分子间电子转移是指在两个分子之间, 电子从一个分子 (电子供体) 转移到另一个分子 (电子受体) 的过程。这种电子转移会改变分子的光吸收性质, 从而引起颜色变化。Wang C. C. 等^[26]将碳酸二苯酯与绿氟烷染料混合, 制备了一种新型绿氟烷染料, 其具有超高的热致变色灵敏度。这种超高的灵敏度归因于分子内质子耦合电子转移变色机制。如图 5 所示, 在高温下, 绿氟烷无色, 氢键提供了分子电子转移通道。冷却时, 氢键位置移动引导 H₁ 从 N₁ 移动到 O₁, 绿

氟烷变为绿色，形成新的电子转移通道。

2) 分子结构变化

分子结构变化涉及分子内部原子的重新排列或重新连接。化学反应时，分子键可能断裂和形成新键，导致分子的结构发生变化。

分子的开环是环状分子在加热或其他刺激下发生化学键断裂，形成线性或其他结构的过程。这种结构变化会显著影响分子的共轭体系，改变光吸收特性，从而导致颜色变化。Pu Y. 等^[27]利用结晶紫内酯（crystal violet lactone, CVL）、月桂酸、没食子酸

酯制备出低温热致变色无色染料，并封装得到低温可逆热致变色微胶囊温度指示剂。如图6所示，当温度低于熔点时，显色剂诱导 CVL 内酯环打开，形成蓝色；当温度升高，溶剂液化，显色剂吸电子能力减弱，CVL 闭环，染料变为无色。

共价键断裂使得分子能够重新排列和形成新的化学键。Li N. Q. 等^[28]制备了一种新型聚氨酯 TASNPU30 材料，在加热过程中颜色从黄色变为红色。如图7所示，材料中 TASN- 二醇的 C—C 键部分在热作用下发生均裂键断裂，产生红色碳自由基；

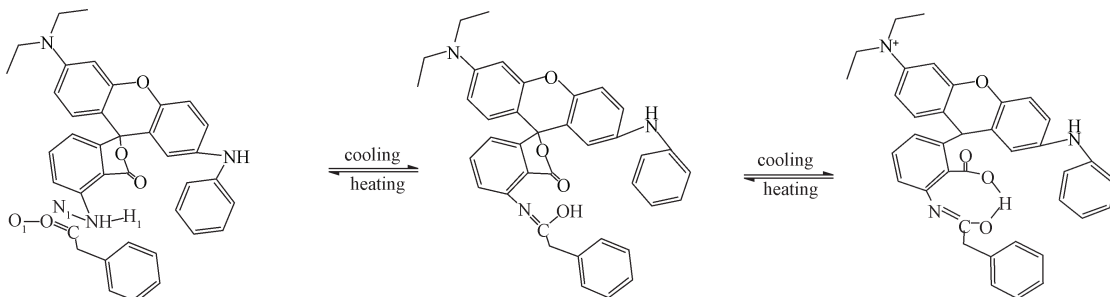


图5 绿氟烷的热致变色机理图

Fig. 5 The proposed thermochromic mechanism diagram of green fluorane

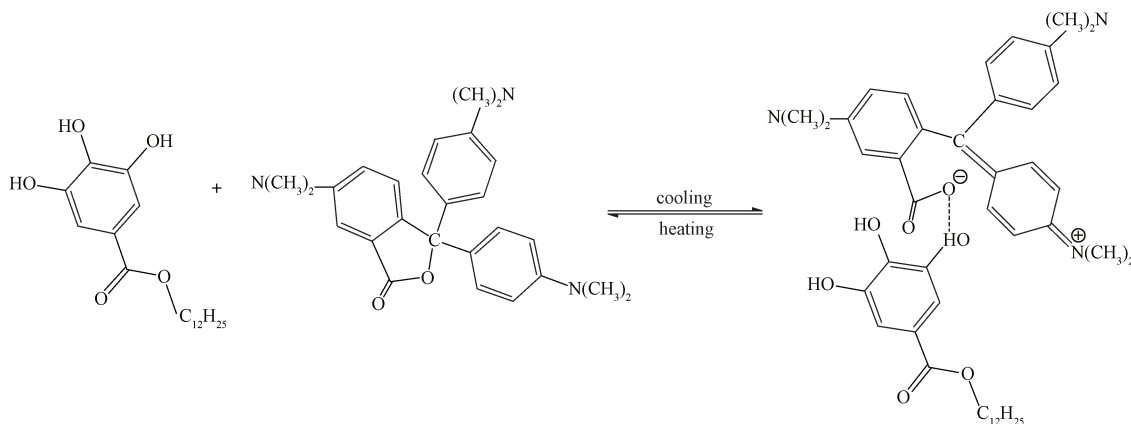


图6 CVL 热致变色机理图

Fig. 6 The proposed thermochromic mechanism diagram of CVL

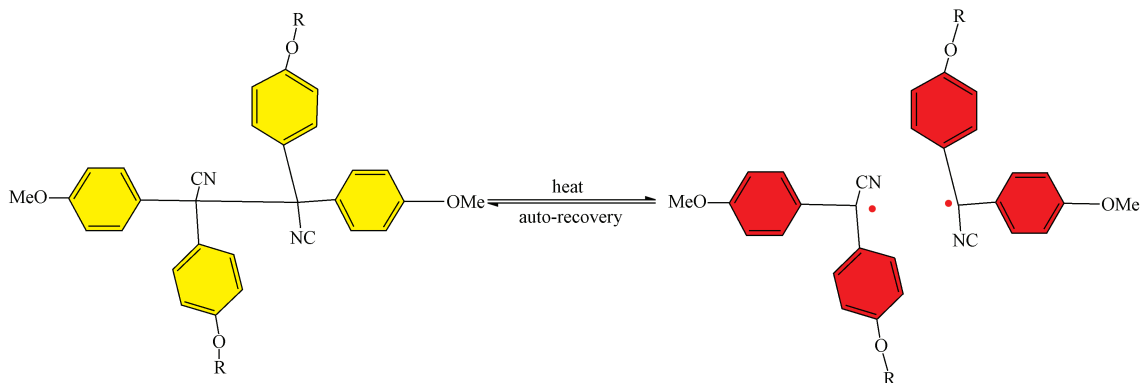


图7 TASNPU30 热致变色机理图

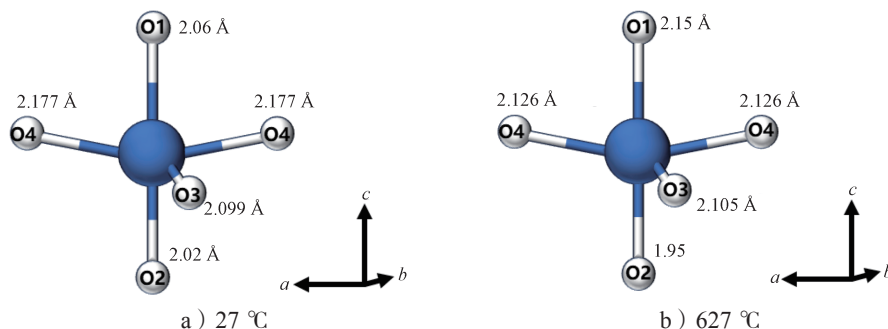
Fig. 7 The proposed thermochromic mechanism diagram of TASNPU30

降温过程中, 自由基再耦合, 导致材料的红色消失, 恢复到黄色。这一变色过程说明了材料在热作用下分子结构的可逆变化。

3) 晶体结构变化

分子在不同晶体结构之间的变化会使分子间的相互作用和光学性质发生显著变化, 导致颜色的变化, 这种变化通常是可逆的。M. Oshita 等^[29]研究了合成 $\text{YIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 粉末在高温条件下晶体结构的演变

过程。如图 8 所示, 通过 X 射线衍射数据的分析, 发现晶格常数随着温度的升高逐渐增加, 这表明具有常规的热膨胀现象。此外, 等方位原子位移参数的增加显示出氧和铟/锰原子的热振动在高温下增强。随着温度的升高, $\text{YIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 中 MnO_5 TBP 多面体的轴向不对称性增加。这些结构变化共同作用, 导致了合成 $\text{YIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 粉末的热致变色现象。



注: 图中数据表示键长。

图 8 不同温度下 $\text{YIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 的三方双锥单元结构图

Fig. 8 Structural diagrams of trigonal bipyramidal units of $\text{YIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ at different temperatures

2.3.3 液晶可逆热致变色材料

液晶可逆热致变色材料主要为胆甾相液晶。胆甾相液晶具有螺旋结构, 其螺距会随温度变化而改变^[30]。螺距决定了液晶选择性反射的光波长, 当螺距变化时, 反射光的颜色也会随之变化^[31]。这种变化主要是由于温度影响了分子间的作用力, 从而改变了液晶分子的排列^[31]。液晶可逆热致变色材料的类型还有螺旋相液晶、蓝相液晶、聚合物分散液晶和共聚物液晶等。

K. R. Schlafmann 等^[32]研究了胆甾相液晶弹性体 (cholesteric liquid crystal elastomers, CLCE) 在

加热过程中的热致变色行为。将 CLCE 从 25 °C 加热至 37 °C 时, 颜色从蓝色变为绿色; 进一步加热至 75 °C 时, 颜色变为红色; 超过 100 °C 时, CLCE 变得透明无色。如图 9 所示, 当 CLCE 材料加热时, 超分子氢键会发生大量解离。因为氢键在高温下不稳定, 热能打破了超分子二聚体之间的氢键, 使得原本稳定的二聚体解离成单体。超分子二聚体的解离使材料中介单元的相对数量减少, 聚合物网络的有效交联密度降低, 并减小了网络内分子内力的大小。这会改变螺距长度和选择性反射波长, 从而导致颜色的变化。

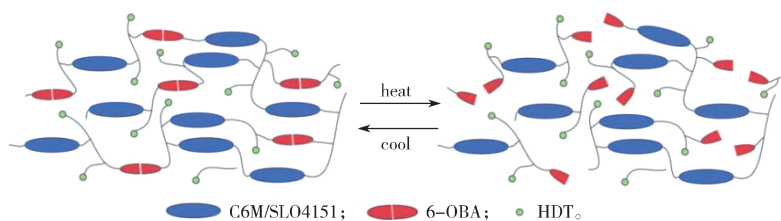


图 9 CLCE 的热致变色机理图

Fig. 9 The proposed thermochromic mechanism diagram of CLCE

3 热致变色材料在智能包装中的应用

近年来, 热致变色材料的应用已备受关注, 其中在智能包装中的广泛应用, 不仅推动了相关领域的技

术发展, 也为市场带来了丰富的创新产品。

3.1 温度监测

温度监测是确保食品和其他易腐产品保持最佳质量和安全的关键手段。随着科技进步, 热致变色

材料的应用显著提高了温度监测的准确性和便捷性,为食品安全提供了重要保障。

食品保质期的长短直接影响食品安全^[33]。食品在最佳的温度下,能最长时间地保持新鲜度。冷藏可以延缓产品与温度相关的化学反应。尤其是在鲜切产品的保存中,冷藏有效地延长了其保质期并保持了其质量^[34]。热致变色材料可以应用于冷藏中的温度监测,判断温度是否出现异常。A. Pereira 等^[35]将醋酸纤维素和姜黄素溶解在丙酮中,制备不可逆温度监测的生物基双层膜。如图 10 所示,将双层膜粘附在醋酸标签上,然后将其贴在铝罐上,监测容器中饮料温度。当温度低于 8 ℃时双层膜的颜色无变化;将铝罐暴露在 25 ℃的温度下 24 h,双层膜从最初的黄色逐渐转变为砖红色。通过双层膜的颜色变化向消费者和供应链管理提供了直观的温度指示,从而快速判断产品的储存环境变化,并及时采取解决措施。

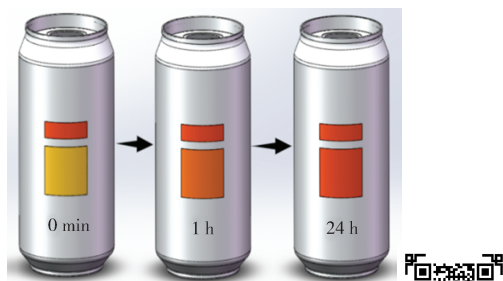


图 10 铝罐双层膜热致变色示意图

Fig. 10 Diagram of thermochromism of double-layer film on aluminum cans

彩图

冷链物流对于保证新鲜农产品、药品和疫苗等的质量和安全至关重要^[36]。在生产、配送和零售过程中,必须保持产品在整个供应链中处于稳定的环境温度^[37]。Shou W. 等^[38]制备了一种水凝胶时间-温度指示器(flexible hydrogel time-temperature indicator, FHTTI),通过颜色和长度两个参数来分别指示温度和时间,确保时间-温度信息的准确性。如图 11 所示,研究人员模拟冷链运输过程中温度控制故障,将 FHTTI 置于 5 ℃环境中 4 h 后,将环境温度更改为 25 ℃、37 ℃和 50 ℃。每间隔 1 h 记录一次,8 h 后观察到水凝胶片段产生蓝色和紫色等不同的颜色,水凝胶片段长度随时间的延长而增加。这表明 FHTTI 能指示短时温度变化并记录详细的温度和持续时间。FHTTI 不仅能通过颜色变化显示温度异常,还能通过水凝胶片段的长度精确记录暴露在不适温度下的时间。这为冷链物流中的疫苗、药品、肉类和牛奶等产品提供了

质量保障,以确保产品在运输和储存过程中始终保持在适当温度下,降低了质量劣化和损坏的风险。

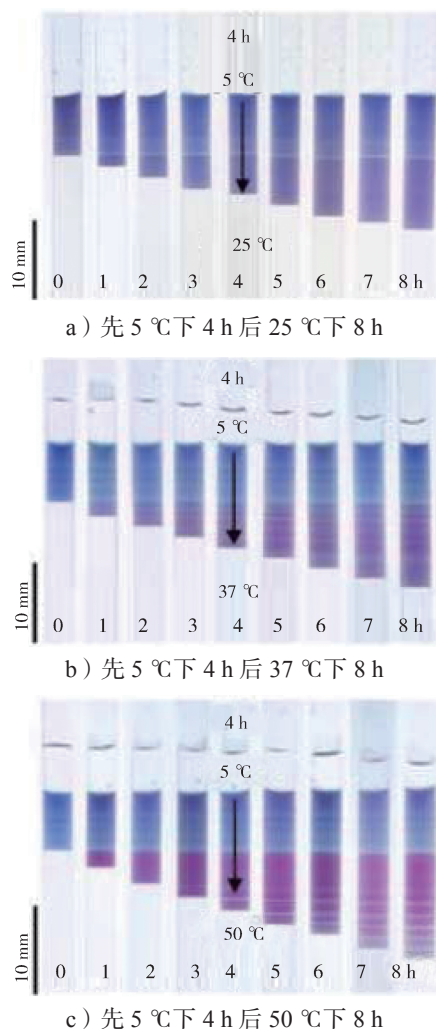


图 11 不同时间不同温度下 FHTTI 颜色及长度变化示意图

Fig. 11 Diagram of color and length changes of FHTTI at different times and temperatures

彩图

3.2 食品新鲜度检测

随着消费者对食品质量和安全要求的提高,如何快速、直观地检测食品的质量成为一个重要的研究方向^[39-40]。针对食品新鲜度的检测,传统的检测方法尽管有效,但不仅耗时且需依赖于复杂的设备和专业人员^[41],消费者更希望通过查看包装即可知道所购买食品的新鲜度^[42]。随着科技的进步,热致变色材料其独特的温度响应性能和可视化效果,成为食品新鲜度检测的理想选择。这些材料能够通过颜色变化直观地反映食品所经历的温度变化,从而实时提供准确的新鲜度检测结果。

M. Raji 等^[43]用脂肪酸、卵磷脂和花青素溶液-海藻酸盐制备了可食用热致变色珠, 其在 12~22 °C 的温度范围内从蓝色变为浅粉色, 这种颜色变化是不可逆的。如图 12 所示, 将几颗热致变色珠子放入蔬菜的包装袋中, 当包装袋中的蔬菜和热致变色珠子受到不同温度影响时, 珠子颜色发生变化, 且不会恢复到原来的颜色。这种变化意味着蔬菜可能不再新鲜, 消费者可以通过观察珠子的颜色变化来判断蔬菜是否需要尽快食用或处理。通过这种创新的热致变色技术, 消费者能够在购买之前就获取到关于食品的新鲜度信息, 从而做出更明智的消费决策。这不仅减少了食品浪费, 还有效保证了食品的质量和安全。

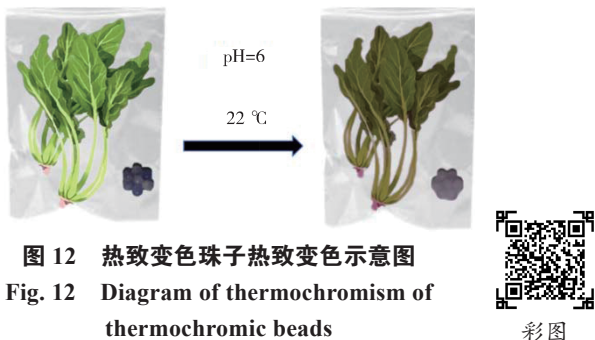


图 12 热致变色珠子热致变色示意图
Fig. 12 Diagram of thermochromism of thermochromic beads

3.3 信息储存及防伪检测

通过在包装上嵌入条形码或二维码, 可以轻松查询产品生产日期、保质期及生产批次等关键信息, 确保产品的真实性和质量可追溯。这不仅提升了消费者对产品的信任度, 还为企业提供了有效的产品追踪和库存管理工具。Zhang H. Z.^[33]等开发了具有热致变色区和新鲜感应区的集成二维码标签, 其不仅具有产品基本信息存储功能, 更能够有效预测产品在不同温度下的保质期。将该二维码标签应用于草鱼的包装中, 消费者或企业用智能手机扫描二维码即可查询所需信息, 热致变色效应如图 13 所示。

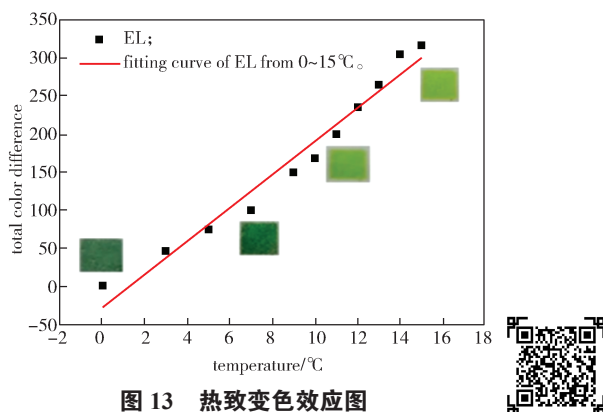


图 13 热致变色效应图
Fig. 13 Thermochromic effect diagram

当今, 假冒产品给安全和健康等带来了新的挑战, 需要采用新的防伪方法^[44]。利用热致变色材料的独特变色特性研制出难以仿制的防伪标识, 能有效防止假冒伪劣产品的流通。为确保其有效性和实用性, 用作防伪的材料需要较强的颜色对比度, 使其易于识别真伪。并且标签需要在产品的整个生命周期内保持其功能, 不会因为时间的推移而失效^[45]。

Li H. T. 等^[46]制备了一种新型多色可切换的热致变色光子晶体 (thermochromic photonic crystal, TCPC) 薄膜。如图 14 所示, 将二维码印在瓶盖上, 将该薄膜粘在水壶盖上以覆盖二维码。当消费者需要读取信息时, 可以用手触摸贴纸, 手温使图案在 31 °C 以上变得透明, 从而显示隐藏的二维码, 然后使用智能手机进行扫描, 获取被加密的产品信息。变色结果能充分体现其防伪显著效果。TCPC 的复杂制作工艺难以复制, 提高了仿冒品的制造难度, 有效保护了品牌的知识产权。通过温度控制二维码的显示与隐藏, 不仅实现防伪, 还能够对信息进行加密保护, 避免信息泄露。该技术适用于多种产品包装和标签, 广泛应用于食品、饮料、药品和高端奢侈品的防伪保护。

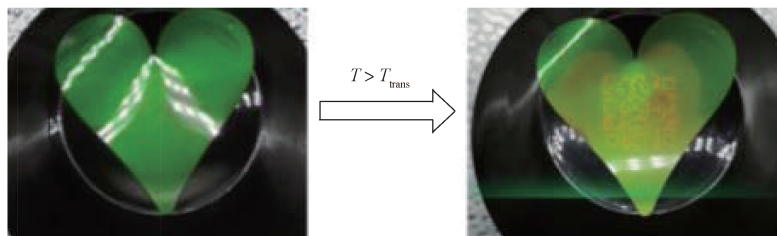


图 14 TCPC 贴纸热致变色示意图
Fig. 14 Diagram of thermochromism of TCPC stickers

Liu T. 等^[47]制备了一种智能 TNFC-polyPCDA-DH 纳米复合热致变色材料。如图 15 所示, 采用喷

印技术将该材料涂覆在滤纸、玻璃、钢板、木材等不同基材上形成各种图案, 如动物、树木和文字等。

干燥后, 图案在 25 ℃ 时为蓝色, 加热至 90 ℃ 时变红, 且颜色变化可逆。所以, 通过设定热致变色材料特定的变色温度条件, 可以轻松验证产品的真伪。例如, 当温度变化到某个温度点时, 产品的变色防伪标识变

色到该温度对应的颜色, 则表明该产品是正版产品。其次, 该材料具有良好的耐用性和可塑性, 满足各种应用需求, 在防伪标识领域中具有广泛应用潜力, 适用于需要高度精密和高安全性标识的场景。

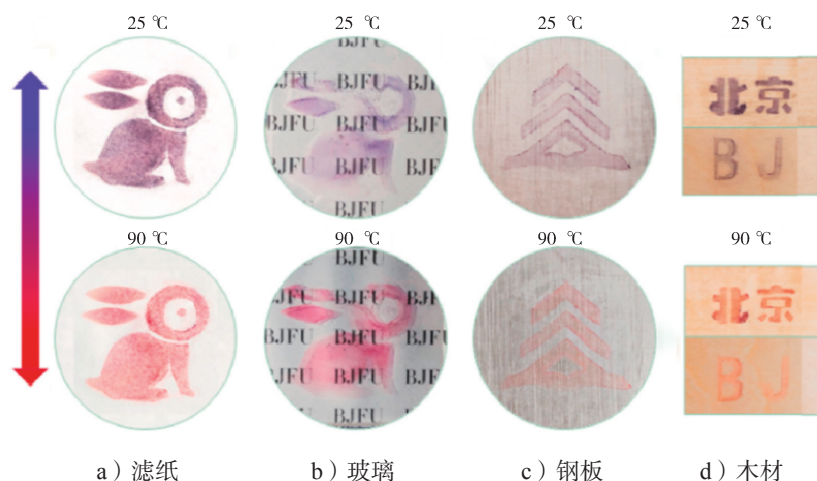


图 15 不同基材上 TNFC-polyPCDA-DH 纳米复合材料热致变色示意图

Fig. 15 Diagram of thermochromism of TNFC-polyPCDA-DH nanocomposite materials on different substrates



彩图

4 结语

本文综述了热致变色材料的分类和变色机理, 并分析了其在温度监测、食品新鲜度和防伪领域的应用。不可逆热致变色材料的变色机理有热分解反应、氧化反应和脱水反应等; 无机可逆热致变色材料的变色机理有晶相转变、结晶水得失和配体几何结构变化等; 有机可逆热致变色材料的变色机理有分子间电子转移、分子结构变化, 晶体结构变化等。在包装领域中, 热致变色材料可用于监测产品实时温度, 确保食品安全, 特别是在冷链物流中, 提升了温度管理的准确性。在食品新鲜度检测中, 热致变色材料通过颜色变化直观反映食品状态, 简化检测过程, 提高效率。在防伪应用中, 热致变色材料通过复杂的变色特性和难以仿制的设计, 有效保护了品牌和产品安全。

对热致变色材料的研究, 应注重提高材料的成本效益、灵敏度、耐久性、稳定性和环境友好性, 并与物联网技术结合, 使其在智能包装中的应用前景更加广阔。

参考文献:

- [1] VILLAMIEL M, MÉNDEZ-ALBIÑANA P. Update of Challenges for Food Quality and Safety Management[J]. Journal of Agriculture and Food Research, 2022, 10: 100393.
- [2] GOYAL S, SHARMA D, DEEP A, et al. Polydiacetylene/Poly(Vinyl Alcohol) Composite Films as a Low-Temperature Irreversible Indicator for Drug Storage Applications[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(7): 4186-4194.
- [3] ALIZADEH-SANI M, MOHAMMADIAN E, RHIM J W, et al. PH-Sensitive (Halochromic) Smart Packaging Films Based on Natural Food Colorants for the Monitoring of Food Quality and Safety[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 105: 93-144.
- [4] CHENG H, XU H, MCCLEMENTS D J, et al. Recent Advances in Intelligent Food Packaging Materials: Principles, Preparation and Applications[J]. Food Chemistry, 2022, 375: 131738.
- [5] SADOH A, HOSSAIN S, RAVINDRA N M. Thermochromic Polymeric Films for Applications in Active Intelligent Packaging: An Overview[J]. Micromachines, 2021, 12(10): 1193.
- [6] ZHOU L, YE J P, CAI Q Z, et al. Study on Preparation, Characterization and Application of Mixed-Colorants Thermochromic Microcapsules[J]. Particuology, 2024, 88: 89-97.

- [7] LIU B X, MAZO A R, GURR P A, et al. Reversible Nontoxic Thermochromic Microcapsules[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(8): 9782–9789.
- [8] YU W D, LIU H, TAN J L, et al. The Reversible Thermochromic Fabric for the Double-Stage Temperature Monitoring[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 206: 112769.
- [9] WU S D, SUN H L, DUAN M F, et al. Applications of Thermochromic and Electrochromic Smart Windows: Materials to Buildings[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2023, 4: 101370.
- [10] LIU J C, LIAO W Q, LI P F, et al. A Molecular Thermochromic Ferroelectric[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 59(9): 3495–3499.
- [11] 周 轩, 韩红晶, 任 莉. 看得见的温度 [J]. 黑龙江科技信息, 2017(10): 66.
ZHOU Xuan, HAN Hongjing, REN Li. Visible Temperature[J]. *Heilongjiang Science and Technology Information*, 2017(10): 66.
- [12] 吴玉鹏, 高 虹. 热致变色材料的分类及变色机理 [J]. 节能, 2012, 31(1): 17–20.
WU Yupeng, GAO Hong. Classification of Thermochromic Materials and Its Color-Changing Mechanism[J]. *Energy Conservation*, 2012, 31(1): 17–20.
- [13] HU L L, GAO Y Y, CAI Q H, et al. Cholesterol-Substituted Spiropyran: Photochromism, Thermochromism, Mechanochromism and Its Application in Time-Resolved Information Encryption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 665: 545–553.
- [14] GUAN S A, SOUQUET-BASIÈGE M, TOULEMONDE O, et al. Toward Room-Temperature Thermochromism of VO₂ by Nb Doping: Magnetic Investigations[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(23): 9819–9830.
- [15] LIU J Y, TAN J L, LIU H, et al. Shape-Stabilized Flexible Thermochromic Films with One-Sided Adhesion via Gradient Crosslinking Strategy for Temperature Indicating[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 677: 120–129.
- [16] GE Z Q, PAN Z X, YAN S, et al. Novel High-Temperature Thermochromic Polydiacetylene Material and Its Application as Thermal Indicator[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(11): 109850.
- [17] ÖZMEN E, SOMERS N, LOSEGO M D. Rapid, Direct Fabrication of Thermochromic Ceramic Composite Sensors via Flash Lamp Annealing[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2024, 26(11): 2400323.
- [18] 王静伊, 岳崇泽, 王之强, 等. 时间-温度指示器在食品智能包装中的应用研究进展 [J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(4): 328–334.
WANG Jingyi, YUE Chongze, WANG Zhiqiang, et al. Research Progress of Time-Temperature Indicator in Intelligent Food Packaging[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2023, 49(4): 328–334.
- [19] WANG J Y, YUE C Z, WANG G Y. Beef Quality Monitoring Using Immobilization Lipase on Modified Polypropylene Non-Woven Fabric Based on Time-Temperature Indicator[J]. *Journal of Food Engineering*, 2023, 357: 111586.
- [20] 张阿真, 郑瑞平, 柏妍妍, 等. 热致变色材料及其在纺织服装上的应用 [J]. 西部皮革, 2017, 39(18): 1.
ZHANG Azhen, ZHENG Ruiping, BAI Yanyan, et al. Thermochromic Materials and Their Applications in Textiles and Garments[J]. *West Leather*, 2017, 39(18): 1.
- [21] CHENG Z F, LEI L L, ZHAO B B, et al. High Performance Reversible Thermochromic Composite Films with Wide Thermochromic Range and Multiple Colors Based on Micro/Nanoencapsulated Phase Change Materials for Temperature Indicators[J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 240: 110091.
- [22] FAUCHEU J, BOURGEAT-LAMI E, PREVOT V. A Review of Vanadium Dioxide as an Actor of Nanothermochromism: Challenges and Perspectives for Polymer Nanocomposites[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(2): 1800438.
- [23] ZHAO G Z, YUAN F, LI H L, et al. Photochromism and Thermochromism: New Strategies for (HV) [Co(H₂O)₆](p-BDC)₂(DMF)•H₂O[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(11): 6912–6921.
- [24] JONANE I, CINTINS A, KALINKO A, et al. Probing the Thermochromic Phase Transition in CuMoO₄ by EXAFS Spectroscopy[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2018, 255(11): 1800074.
- [25] WANG K G, NIU H B. Nanofluidic Channel Fabrication and Manipulation of DNA Molecules[J]. *Methods in Molecular Biology*, 2009, 544: 17–27.
- [26] WANG C C, GONG X D, LI J S, et al. Ultrahigh-Sensitivity Thermochromic Smart Fabrics and Flexible Temperature Sensors Based on Intramolecular Proton-Coupled Electron Transfer[J]. *Chemical Engineering*

- Journal, 2022, 446: 136444.
- [27] PU Y, FANG J. Preparation and Thermochromic Behavior of Low-Temperature Thermochromic Microcapsule Temperature Indicators[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 653: 129889.
- [28] LI N Q, CUI Z S, YUE X L, et al. Molecular Hard-Segment Engineered Polyurethane with Thermochromism, Shape Memory, Humidity-Driven, and Self-Healing Capabilities[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2024, 404: 135266.
- [29] OSHITA M, MURATA H, ODA-BAYLISS I, et al. Thermochromism and Thermal Crystal Structure Evolution of $\text{YIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2024, 63(1): 012007.
- [30] 刘晓珺, 秦朗, 俞燕蕾. 胆甾相液晶螺旋方向的光调控[J]. 化学进展, 2023, 35(2): 247-262.
LIU Xiaojun, QIN Lang, YU Yanlei. Light-Driven Handedness Inversion of Cholesteric Liquid Crystals[J]. Progress in Chemistry, 2023, 35(2): 247-262.
- [31] CHENG Y L, ZHANG X Q, FANG C Q, et al. Discoloration Mechanism, Structures and Recent Applications of Thermochromic Materials via Different Methods: A Review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(12): 2225-2234.
- [32] SCHLAFMANN K R, ALAHMED M S, LEWIS K L, et al. Large Range Thermochromism in Liquid Crystalline Elastomers Prepared with Intra-Mesogenic Supramolecular Bonds[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(51): 2305818.
- [33] ZHANG H Z, XU Y, LUO M X, et al. Integrated Food Structural Diagrams of Trigonal Bipyramidal Units of $\text{YIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ at Different Temperatures (Numbers Indicate Bond Lengths) Quality Monitoring QR Code Labels with Simultaneous Temperature and Freshness Sensing in Real-Time[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2023, 17(5): 4834-4842.
- [34] HAN J W, ZUO M, ZHU W Y, et al. A Comprehensive Review of Cold Chain Logistics for Fresh Agricultural Products: Current Status, Challenges, and Future Trends[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 109: 536-551.
- [35] PEREIRA A, MARQUES M A, ALVES J, et al. Irreversible Colorimetric Bio-Based Curcumin Bilayer Membranes for Smart Food Packaging Temperature Control Applications[J]. RSC Advances, 2024, 14(13): 8981-8989.
- [36] REN Q S, FANG K, YANG X T, et al. Ensuring the Quality of Meat in Cold Chain Logistics: A Comprehensive Review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2022, 119: 133-151.
- [37] RAJI M, HALLOUB A, EL KACEM QAIS A, et al. Bioplastic-Based Nanocomposites for Smart Materials[M]//Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications. 2nd ed. [S. l.]: Scrivener Publishing LLC, 2023: 457-470.
- [38] SHOU W, WANG Y L, YAO Y Y, et al. A Two-Dimensional Disposable Full-History Time-Temperature Indicator for Cold Chain Logistics[J]. Analytica Chimica Acta, 2023, 1237: 340618.
- [39] LU P, YANG Y, LIU R, et al. Preparation of Sugarcane Bagasse Nanocellulose Hydrogel as a Colourimetric Freshness Indicator for Intelligent Food Packaging[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 249: 116831.
- [40] KIM Y H, PARK C W, KIM J S, et al. Smart Packaging Temperature Indicator Based on Encapsulated Thermochromic Material for the Optimal Watermelon Taste[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2022, 16(3): 2347-2355.
- [41] WANAKAMOL W, KONGWONG P, CHUAMUANGPHAN C, et al. Hurdle Approach for Control of Enzymatic Browning and Extension of Shelf Life of Fresh-Cut Leafy Vegetables Using Vacuum Precooling and Modified Atmosphere Packaging: Commercial Application[J]. Horticulturae, 2022, 8(8): 745.
- [42] FIROUZ M S, MOHI-ALDEN K, OMID M. A Critical Review on Intelligent and Active Packaging in the Food Industry: Research and Development[J]. Food Research International, 2021, 141: 110113.
- [43] RAJI M, ESSABIR H, BOUHFID R, et al. Edible Thermochromic Beads from Flavonoid, Fatty Acid, and Lecithin for Smart Packaging[J]. Food Chemistry, 2024, 454: 139698.
- [44] SMITH A F, SKRABALAK S E. Metal Nanomaterials for Optical Anti-Counterfeit Labels[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(13): 3207-3215.
- [45] LIU H S, DENG Y H, YE Y, et al. Reversible Thermochromic Microcapsules and Their Applications in Anticounterfeiting[J]. Materials, 2023, 16(14): 5150.
- [46] LI H T, ZHU M J, TIAN F, et al. Polychrome Photonic

Crystal Stickers with Thermochromic Switchable Colors for Anti-Counterfeiting and Information Encryption[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 130683.

[47] LIU T, LIU Z, FANG Z, et al. An Ultrastrong, Reversible Thermochromic Film Based on TEMPO-

Oxidized Nanofibrillated Cellulose[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 224: 109191.

(责任编辑: 邓光辉)

Mechanism of Thermochromic Material Color Change and Its Application in Smart Packaging

CHEN Jinghua, LIN Chenlu, FANG Yingdawei, HU Haichuan

(College of Communication and Art Design, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Thermochromic materials are smart materials capable of changing color in response to temperature variations. The classification of thermochromic materials is reviewed and the color-change mechanisms of both reversible and irreversible thermochromic materials are summarized. The applications of thermochromic materials in temperature monitoring, food freshness detection, and anti-counterfeiting are introduced. Finally, the future research and development directions of thermochromic materials are outlined.

Keywords: thermochromic material; color change mechanism; smart packaging; food packaging